

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

Clear Selections Print/Save Selected Send Results

Format
 Display Selected: Full

1.

2/19/1

011801306

WPI Acc No: 1998-218216/199820

XRAM Acc No: C98-069177

XRPX Acc No: N98-172486

ABA type triblock terpolymer used to produce surgical sewing materials - comprises biodegradable soft segment which is dihydroxy terminated and is statistical terpolymer with fully amorphous structure and two biodegradable hard segments

Patent Assignee: DEUT INST TEXTIL FASERFORSCHUNG (DETE-N); DEUT INST TEXTIL & FASERFORSCHUNG STUTTG (DETE-N)

Inventor: OBERHOFFNER S; PLANCK H

Number of Countries: 025 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19641335	A1	19980409	DE 1041335	A	19961008	199820 B
EP 835895	A2	19980415	EP 97116613	A	19970924	199820
JP 10120774	A	19980512	JP 97289229	A	19971007	199829
US 6048947	A	20000411	US 97947198	A	19971008	200025

Priority Applications (No Type Date): DE 1041335 A 19961008

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

DE 19641335	A1	9	C08G-085/00
-------------	----	---	-------------

EP 835895	A2	G	13 C08G-063/08
-----------	----	---	----------------

Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC NL PT RO SE SI

JP 10120774	A	12	C08G-063/64
-------------	---	----	-------------

US 6048947	A		A61L-017/12
------------	---	--	-------------

Abstract (Basic): DE 19641335 A

ABA type triblock terpolymer comprises a biodegradable hard segment A and a biodegradable soft segment B. Segment B is dihydroxy terminated and is a statistical terpolymer with a fully amorphous structure. Also claimed is the preparation of the terpolymer by chemically reacting the segments.

USE - Used to produce surgical sewing materials, particularly monofilaments and multifilament threads (claimed).

ADVANTAGE - The polymer is resorbable and biodegradable, has good mechanical properties, a good ratio of degradability and resorption and has good flexibility.

Dwg.0/0

Title Terms: TYPE; TRI; BLOCK; TERPOLYMER; PRODUCE; SURGICAL; SEW; MATERIAL; COMPRISE; BIODEGRADABLE; SOFT; SEGMENT; DI; HYDROXY; TERMINATE; STATISTICAL; TERPOLYMER; AMORPHOUS; STRUCTURE; TWO; BIODEGRADABLE; HARD; SEGMENT

Derwent Class: A23; A96; D22; F01; P34

International Patent Class (Main): A61L-017/12; C08G-063/08; C08G-063/64; C08G-085/00

International Patent Class (Additional): A61L-017/00; C08G-063/91; C08G-064/28; C08J-003/28; D02G-003/44

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E02; A09-A07; A12-S05E; D09-C04D; F01-D04;
F02-F01; F04-E04

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G1309 G1296 D01 D63 F44 D23 D22 D31 D76 D46 D50 D84; R01295
G2131 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D77 D86 F43; R17298 G2131 D01 D23 D22
D31 D46 D50 D84 F43; H0066 H0044 H0011; H0033 H0011; S9999 S1070-R;
S9999 S1434; L9999 L2528 L2506; K9723; H0033 H0011; H0113 H0011;
P0055; P1978-R P0839 D01 D50 D63 F41; M9999 M2153-R; M9999 M2186;
M9999 M2324; L9999 L2391; L9999 L2153-R; L9999 L2186-R

002 018; ND04; B9999 B3021 B3010; B9999 B3747-R; Q9999 Q7987-R; Q9999
Q8060; B9999 B4875 B4853 B4740; B9999 B3678 B3554; B9999 B3758-R
B3747; B9999 B3907 B3838 B3747; B9999 B4079 B3930 B3838 B3747;
B9999 B3930-R B3838 B3747; K9336 K9803 K9790; N9999 N6871 N6655

003 018; R05350 D01 D11 D10 D50 D61 D93 F36 F35 Sn 4A; C999 C306; C999
C328; C999 C102 C000

Derwent Registry Numbers: 0448-S; 0930-S; 1295-S

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2002 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

Select All

Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Full



© 2002 The Dialog Corporation plc

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) DE 196 41 335 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 08 G 85/00

C 08 G 63/64

C 08 G 63/08

C 08 G 63/91

C 08 G 64/28

A 61 L 17/00

C 08 J 3/28

D 02 G 3/44

(21) Aktenzeichen: 196 41 335.4
(22) Anmeldetag: 8. 10. 96
(23) Offenlegungstag: 9. 4. 98

(71) Anmelder:

Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung
Stuttgart - Stiftung des öffentlichen Rechts, 73770
Denkendorf, DE

GB 21 59 846 A
GB 21 22 228 A
GB 15 88 031
GB 15 71 108
US 55 50 172
US 55 25 646
US 54 68 253
US 54 31 679
US 54 11 554
US 53 21 113
US 52 36 444
US 49 33 430
US 48 57 602
EP 07 47 072 A2
EP 07 19 811 A2
EP 07 11 794 A1
EP 07 11 548 A1
EP 06 08 139 A1
EP 05 95 294 A1
WO 94 11 441 A1

(74) Vertreter:

Patentanwälte Ruff, Beier und Partner, 70173
Stuttgart

(72) Erfinder:

Oberhoffner, Sven, Dr., 71384 Weinstadt, DE;
Planck, Heinrich, Prof. Dr.-Ing., 72622 Nürtingen, DE

(55) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 31 53 664 C2
DE 29 45 138 C2
DE 19 42 722 B2
DE 40 40 095 A1
DE 39 37 272 A1

45 604 894 7
EP 835 835

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Triblockterpolymer, seine Verwendung für chirurgisches Nahtmaterial und Verfahren zur Herstellung

(57) Ein Triblockterpolymer mit einer Struktur ABA gebildet aus einem biologisch abbaubaren Hartsegment A und einem biologisch abbaubaren Weichsegment B weist als Weichsegment ein statistisches Terpolymer mit völlig amorpher Struktur auf. Ein Verfahren zu seiner Herstellung umfaßt chemisches Umsetzen des Hartsegmentmonomers mit Hydroxyendgruppen des Weichsegments B. Das resorbierbare Polymer ist zur Herstellung eines chirurgischen Nahtmaterials geeignet, das ganz oder teilweise aus dem Polymer gebildet ist.

1 A 30 784

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Triblockterpolymer aus resorbierbarem synthetischem Polymer, seine Verwendung in chirurgischem Nahtmaterial und Verfahren zur Herstellung.

Für medizinische Produkte wie beispielsweise chirurgisches Nahtmaterial oder Implantate verwendbare resorbierbare synthetische Polymere umfassen klassische Homopolymere etwa aus Polyglykolsäure oder Polymilchsäure sowie deren Copolymere. Insbesondere bei Nahtmaterialen besitzen monofile Produkte gegenüber den geflochtenen Konstruktionen aus Multifilamenten den Vorteil, daß sie eine glatte, homogene Oberfläche aufweisen. Dies erleichtert den Fadenlauf und verringt das Auftreten von Kapillaritäten. Es müssen daher keine Beschichtungen zur Verbesserung des Fadenschlusses aufgebracht werden.

Ein Nachteil der bekannten Polymere für Nahtmaterial liegt in ihrer hohen Biegesteifigkeit, teilweise verbunden mit einer mangelnden Querfestigkeit, was zu einem schlechten Knüpfverhalten führt und die Verwendung für chirurgische Nähte einschränkt.

Die Entwicklung führte deshalb zum Einsatz von Blockcopolymeren, beispielsweise der Struktur AB, ABA oder ABAB, bei denen zumindest ein Block ein sogenanntes Weichsegment darstellt. Es ist bekannt, Weichsegmente durch Homo- oder Copolymerisation von Monomeren wie beispielsweise Trimethylencarbonat (1,3-Dioxan-2-on) TMC, ϵ -Caprolacton oder p-Dioxanon (1,4-Dioxan-2-on) herzustellen. Die Weichsegmente werden mit Hartsegmenten, deren Monomere typischerweise aus Glykolid und/oder Laktid ausgewählt sind, zu den entsprechenden Blockcopolymeren umgesetzt.

Unter den kommerziell vertriebenen langzeit-resorbierbaren Nahtmaterialien ist das im europäischen Patent EP 0098394 A1 der American Cyanamid Company offenbart Blockcopolymer aus Glykolid und Trimethylencarbonat zu nennen.

Ein im europäischen Patent EP 0441322 A1 der ETHICON Inc. beschriebenes kristallines Copolymer aus Glykolid und ϵ -Caprolacton stellt ein kurzzeit-resorbierbares Polymermaterial dar.

Im europäischen Patent EP 0626404 A2 der United States Surgical Corporation (USSC) sind absorbierbare Blockcopolymere aus Glykolid, p-Dioxanon und Trimethylencarbonat beansprucht, bei denen das Weichsegment nur aus p-Dioxanon und TMC gebildet ist.

In einem weiteren Patent der United States Surgical Corporation, US-Patent 5431679, ist ein Blockcopolymer beschrieben, das einen Block aus Glykolidesterinheiten und einen Block aus statistischen Copolymeren von 1,3-Dioxan-2-on und Caprolacton umfaßt.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein resorbierbares synthetisches Polymer in Form eines Triblockterpolymers zur Verfügung zu stellen, das ein gutes Abbau- und Resorptionsverhalten in vivo in Kombination mit guten mechanischen Eigenschaften besitzt, das einfach und kostengünstig herzustellen und auch einfach und zuverlässig für chirurgisches Nahtmaterial anzuwenden ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Triblockterpolymer mit einer Struktur ABA gebildet aus einem biologisch abbaubaren Hartsegment A und einem biologisch abbaubaren Weichsegment B, worin das Weichsegment B dihydroxyterminiert und an die beiden Hartsegmente chemisch gebunden ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Weichsegment ein statistisches Terpolymer mit völlig amorpher Struktur ist.

Die vollständig amorphe Struktur des Weichsegments kann die Abbaubarkeit in vivo vorteilhaft beeinflussen. Das Abbauverhalten des Weichsegments nähert sich dem des Hartsegments an. Auch in den strukturellen Merkmalen zeigt sich eine erhöhte Verträglichkeit von Weichsegment und Hartsegment. Es ergibt sich ein ausgeglichenes Resorptionsverhalten in vivo der Hart- und Weichsegmente im Triblockterpolymer.

Die Struktur der erfindungsgemäßen Triblockterpolymere wirkt sich auch in vorteilhafter Weise auf die Eigenschaften daraus hergestellter Produkte aus. Als Beispiele sind günstige mechanische Eigenschaften wie gute Flexibilität, beispielsweise geringe Biegesteifigkeit, gutes Modulverhalten und gute Verknotungseigenschaften zu nennen, wie sie insbesondere bei Anwendungen im medizinischen Bereich, etwa bei chirurgischen Nähfäden, erwünscht sind.

Im erfindungsgemäßen Triblockterpolymer kann das Hartsegment A insbesondere ein Homopolymer sein. Beim Triblockterpolymer kann das Terpolymer im Weichsegment B ein Monomer enthalten, das im Hartsegment A enthalten ist. Mit Vorteil kann im Triblockterpolymer der Anteil der Hartsegmentblöcke A 20 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80%, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% des Triblockterpolymers und der Rest Weichsegment B umfassen.

Das Triblockterpolymer im Weichsegment B kann sich dadurch auszeichnen, daß es aus Trimethylencarbonat, ϵ -Caprolacton und Glykolid gebildet ist. Insbesondere kann Trimethylencarbonat in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, ϵ -Caprolacton in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-% und Glykolid in einem Anteil von 10 bis 70 Gew.-% im erfindungsgemäßen Terpolymer enthalten sein. Die Gewichtsanteile der Komponenten Trimethylencarbonat, ϵ -Caprolacton und Glykolid sind so gewählt, daß sie zusammen genommen 100 Gew.-% des Terpolymers im Weichsegment B ausmachen. Erfindungsgemäß bevorzugt kann das Triblockpolymer im Terpolymer Trimethylencarbonat insbesondere in einem Anteil von 10 bis 40 Gew.-%, ϵ -Caprolacton insbesondere in einem Anteil von 10 bis 40 Gew.-% und Glykolid insbesondere in einem Anteil von 30 bis 60 Gew.-% enthalten sein.

Im Terpolymer des Weichsegments B gemäß der vorliegenden Erfindung können Trimethylencarbonat und ϵ -Caprolacton in einem Gewichtsverhältnis zwischen 80 : 20 und 20 : 80, insbesondere in einem Verhältnis zwischen 70 : 30 und 30 : 70 vorhanden sein. Bevorzugt können im Weichsegmentterpolymer Trimethylencarbonat und ϵ -Caprolacton in einem Gewichtsverhältnis von 50 : 50 vorhanden sein. In einer anderen Ausführungsform kann im Weichsegmentterpolymer ϵ -Caprolacton in einem höheren Anteil als Trimethylencarbonat vorhanden sein.

Das erfindungsgemäße Triblockterpolymer zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß das sowohl im Hart-

segment A wie im Weichsegment B vorhandene Monomer Glykolid ist. Bevorzugt kann das Terpolymer des Weichsegments B durch statistische Copolymerisation von Trimethylencarbonat, ϵ -Caprolacton und Glykolid hergestellt sein.

Im Triblockterpolymer gemäß der Erfindung ist mit Vorteil das Weichsegment B als Mittelblock zu beiden Seiten von Hartsegmentblöcken A umgeben. Das Hartsegment wird durch Polymerisationsreaktion an den OH-Gruppen an beiden Enden des Weichsegments angeknüpft. Der Aufbau des Hartsegments kann mit Vorteil durch Umsetzung des OH-terminierten Weichsegmentterpolymers mit Glykolidmonomeren vorgenommen sein. Ein Triblockterpolymerstrang gemäß der Erfindung umfaßt bevorzugt nur ein Weichsegment im Polymerstrang.

Es wurden Untersuchungen der physikalischen und physiologischen Eigenschaften des Triblockterpolymers gemäß der Erfindung vorgenommen, wie beispielsweise Mikrostruktur, Glasumwandlungsbereich, Schmelzverhalten und inhärente Viskosität, biologische Abbaubarkeit und Resorptionsverhalten. Wenn nichts anderes angegeben ist erfolgen Viskositätsmessungen in Hexafluorisopropanol (HFIP) bei 30°C und einer Konzentration von $c = 0,8 \text{ g/dl}$. Messungen der Glastemperaturen (T_g), Schmelztemperaturen (T_m) und Schmelzenthalpien (H_m) werden mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) vorgenommen.

Das Triblockterpolymer gemäß der vorliegenden Erfindung unterscheidet sich von den bisher beispielsweise zur Herstellung von chirurgischem Nahtmaterial üblichen Blockpolymeren durch die modifizierte Abfolge der Monomereinheiten in der Makromolekülkette. Dies beeinflußt auch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kettenmolekülen in einem gebildeten Filament. Wie den Fachleuten auf dem Gebiet der Fasertechnologie bekannt ist, hängen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften einer Faser von der Orientierung und Struktur der Kettenmoleküle ab, insbesondere der Ausbildung amorpher und kristalliner Bereiche.

Bevorzugt kann das Triblockterpolymer eine inhärente Viskosität von 0,5 bis 1,5 dl/g, insbesondere von 0,7 bis 1,2 dl/g aufweisen. Das erfindungsgemäße Triblockterpolymer kann ferner eine Glasumwandlungstemperatur zwischen -10°C und 25°C aufweisen. Bevorzugt kann das Weichsegment B im erfindungsgemäßen Triblockterpolymer eine Glasumwandlungstemperatur zwischen -30°C und 10°C aufweisen. Insbesondere zeichnet sich das Triblockterpolymer dadurch aus, daß es in seiner Struktur teilkristallin ist, wobei sich die Kristallinität auf das Hartsegment beschränkt. Die Schmelzenthalpie, ein Maß für die Kristallinität eines Polymers, beträgt für das erfindungsgemäße Triblockterpolymer zwischen 15 bis 50 J/g.

Das erfindungsgemäße resorbierbare Triblockterpolymer zeichnet sich mit Vorteil durch eine beschleunigte Resorbierbarkeit in lebendem Gewebe aus. Seine Degradationsdauer *in vitro* kann 5 bis 30 Tage betragen (Sörensen-Puffer, 37°C).

Es ist davon auszugehen, daß die Inkorporation eines dritten Monomers in zufälliger Verteilung in das Weichsegment die Tendenz zur Kristallisation des Weichsegments vermindert. Tatsächlich zeigten Untersuchungen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC), daß das Weichsegment B in der Struktur vollständig amorph ist. Eine Unterdrückung der Kristallisation im Weichsegment führt zu einer wünschenswerten Verbesserung der Flexibilität von Produkten, die aus dem erfindungsgemäßen Triblockterpolymer hergestellt sind. Meßwerte der mechanischen Eigenschaften von extrudierten Filamenten in zwei bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Polymers sind in Tabelle 1 angegeben.

Der Abbau des erfindungsgemäßen Polymers erfolgt im Körper eines Tieres oder eines Menschen durch Stoffwechselvorgänge. An der Umsetzung sind Körper- und Gewebeflüssigkeiten beteiligt. Durch Hydrolyse wird die Polymerkette in kleinere und leichter lösliche Fragmente gespalten. Die Bruchstücke werden ggf. unter Beteiligung enzymatischer Prozesse weiter abgebaut. Die Abbauprodukte werden durch das Stoffwechselsystem abtransportiert und wie andere Stoffwechselschlacken aus dem Organismus ausgeschieden. Für eine gute Verträglichkeit des resorbierbaren Nahtmaterials beim Patienten ist es wichtig, daß sich während des Abbauvorganges keine schädlichen Metaboliten bilden oder anreichern. Polyglykolsäure zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß bei ihrer Zersetzung *in vivo* keine toxischen Zerfallsprodukte gebildet werden. Die erfindungsgemäß als Comonomere verwendeten Trimethylencarbonat und Caprolacton sind ebenfalls durch gute Verträglichkeit und Vermeidung toxischer Reaktionen gekennzeichnet.

Im Vergleich zu Glykolid weisen Trimethylencarbonat und Caprolacton viel längere Degradationszeiten auf. Daraus kann ein stark differierendes Resorptionsverhalten von Hartsegment (z. B. Glykolid) und Weichsegment (z. B. TMC/Caprolacton-Copolymer gemäß dem Stand der Technik) resultieren. Unverträgliche Polymere bzw. Polymersegmente neigen zur Phasentrennung, die sich im allgemeinen in einer Verschlechterung der mechanischen Festigkeiten bemerkbar macht.

Durch das Einpolymerisieren von Glykolid in das Weichsegment kann die Verträglichkeit zwischen Hartsegment und Weichsegment erhöht werden. Dies kann sich einerseits vorteilhaft auf die für die Praxis wichtigen mechanischen Eigenschaften des Polymers auswirken. Ferner kann sich daraus eine einheitlichere Degradation und Resorption der Weich- und Hartsegmentanteile der Blockcopolymeren im lebenden Organismus ergeben.

Das Degradationsverhalten des erfindungsgemäßen Triblockterpolymers kann durch Variation des Gesamtglykolidanteils im Polymer verändert werden. Ferner kann das Degradationsverhalten des erfindungsgemäßen Triblockterpolymers durch Variation des Anteils an Weichsegment B im Triblockterpolymer verändert werden. Ein weiterer Einflußfaktor, durch dessen Variation das Abbaubehavior des erfindungsgemäßen Polymers verändert werden kann, ist die Intensität und Dauer einer etwaigen γ -Bestrahlung. Die Behandlung mit γ -Strahlen kann mit einem teilweisen Molekulargewichtsabbau verbunden sein, der sich in verkürzten Abbauphasen äußert. Auf diese Weise ist es möglich, die Eigenschaften des Triblockterpolymers gemäß der Erfindung nach den für den Anwendungsfall vorteilhaften Erfordernissen anzupassen. In einer möglichen Ausführungsform der Erfindung kann eine mit Hilfe von γ -Strahlen durchgeführte Sterilisation gleichzeitig zur Steuerung des Degradationsverhaltens der aus dem erfindungsgemäßen Polymer hergestellten chirurgischen Nahtmaterialien dienen.

Es wurde gefunden, daß das Triblockterpolymer mit einer Struktur ABA gebildet aus einem Hartsegment A

aus biologisch abbaubarem Monomer und einem Weichsegment B aus biologisch abbaubarem Monomer, worin das Weichsegment ein statistisches dihydroxyterminiertes Terpolymer mit amorpher Struktur ist, als resorbierbares Polymer zur Herstellung eines chirurgischen Nahtmaterials geeignet ist. Mit Vorteil kann das für medizinische Anwendung vorgesehene Produkt ganz oder teilweise aus dem Polymer gebildet sein.

Es wurde überraschend festgestellt, daß aus dem erfundungsgemäßen Blockpolymer chirurgische Nahtmaterialien hergestellt werden können, insbesondere Monofilamente für Nahtmaterial, die für chirurgisches Material erforderliche sehr gute Eigenschaften aufweisen, besonders bezüglich physikalischer Eigenschaften und praktischer Handhabung.

Wie aus der obigen Beschreibung der Eigenschaften des Polymers gemäß der Erfindung ersichtlich ist, zeichnet es sich besonders durch seine biologische Abbaubarkeit und sein günstiges Abbauverhalten und die guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere seine Flexibilität, für Anwendungen im medizinischen Bereich aus.

Mit Vorteil ist chirurgisches Nahtmaterial aus resorbierbarem synthetischem Polymer ausgebildet als monofiles Filament aus dem Triblockterpolymer aus Glykolid, Trimethylencarbonat und Caprolacton zur Verwendung zum Wundverschluß mit beschleunigter Resorption geeignet. Die oben genannten vorteilhaften mechanischen Eigenschaften von monofilen Nähfäden aus Triblockterpolymer erlauben eine einfache Handhabung des Nahtmaterials während des Vernähens von Gewebe in einem tierischen oder menschlichen Körper, z. B. beim Fixieren von Organen, Schließen von Rissen im Körpergewebe oder Schließen von chirurgischen Schnitten. Insbesondere durch die Ausbildung eines Monofilaments mit glatterer Fadenoberfläche als ein multifiler Nähfaden kann das zu behandelnde Gewebe vor Schädigung durch die Nahtlegung bewahrt werden. Dadurch wird die Gefahr von für den Patienten belastenden Nebenwirkungen, wie z. B. verzögerte Heilung und Gewebegrannulombildung eingeschränkt. Eine gute Knüpfbarkeit und Knotenfestigkeit in Verbindung mit einer hohen Anfangszugfestigkeit und Flexibilität erlauben eine zuverlässige Fixierung und Stabilisierung der verbundenen Wundränder während der ersten Tage nach dem chirurgischen Eingriff. Insbesondere kann während dieser ersten Tage sich neubildendes körpereigenes Gewebe zuverlässig zur natürlichen Wundheilung dienen, da die Gefahr eines Auseinanderreißens der Wundränder bei Bewegung des Patienten durch die sichere Fixierung verringert ist.

Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Triblockterpolymers mit einer Struktur ABA gebildet aus einem Hartsegment A aus biologisch abbaubarem Monomer und einem Weichsegment B aus biologisch abbaubarem Monomer zur Verfügung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Triblockterpolymer durch chemisches Umsetzen der Hartsegmentmonomers mit Hydroxyendgruppen des Weichsegments B, das ein statistisches dihydroxyterminiertes Terpolymer mit amorpher Struktur ist, gebildet wird.

Insbesondere kann beim erfundungsgemäßen Herstellungsverfahrens das Weichsegment durch statistische Copolymerisation von Trimethylencarbonat, ε-Caprolacton und Glykolid, bei einem Gewichtsanteil von Trimethylencarbonat von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40%, ε-Caprolacton von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40%, und Glykolid von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50%, hergestellt werden. Die Gewichtsanteile der Komponenten Trimethylencarbonat, ε-Caprolacton und Glykolid werden dabei so gewählt, daß sie zusammen genommen 100 Gew.-% des Terpolymers im Weichsegment B ausmachen.

Der Monomerenmischung zur Herstellung des erfundungsgemäßen Weichsegments kann ein geeigneter Katalysator, z. B. Zinnoctanoat, sowie ein bifunktioneller Initiator, z. B. Diethylenglykol, in der üblichen erforderlichen Menge zugesetzt werden. Die Umsetzung wird als Schmelzpolymerisation bei Temperaturen über 150°C in einem geeigneten Reaktor durchgeführt, der heizbar und mit einer Rührvorrichtung versehen ist. Insbesondere muß dieser Polymerisationsreaktor so konzipiert sein, daß die entstehenden hochviskosen Schmelzen homogenisiert, die geforderten Temperaturbereiche eingehalten werden können und das Rohpolymerisat aus dem Reaktor weitgehend vollständig abgelassen werden kann.

Die Terpolymerisierungsreaktion kann nach üblichen den Fachleuten bekannten Verfahrensweisen zur Herstellung von statistischen Copolymeren durchgeführt werden. Bevorzugt kann die Reaktionsmischung unter stetiger Durchmischung erhitzt werden, insbesondere auf eine Temperatur von 190 bis 210°C, bevorzugt von 205°C. Für die Dauer der Umsetzung wird ein Überdruck von 1 bis 2 bar Argon, bevorzugt 1,5 bar Argon angelegt. Während einer Reaktionsdauer von 2 bis 6 Stunden, bevorzugt 5 h, können sich die vorgelegten Monomeren zu einem statistischen Terpolymer umsetzen. Mit Vorteil zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, daß die Umsatzrate bei der Weichsegmentpolymerisation über 95% beträgt.

In einer Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens kann das Weichsegment nach der Polymerisation isoliert werden und nach erneutem Aufschmelzen mit Glykolid zum Triblockterpolymer umgesetzt werden. Dazu wird nach Beendigung der Umsetzung das rohe Terpolymer des Weichsegments B als Schmelze ausgetragen und nach Abkühlen zerkleinert.

Die Umsetzung des Weichsegmentterpolymers mit Glykolidmonomer zum Triblockterpolymer erfolgt in bekannter Weise als Schmelzpolymerisation in einem geeigneten Polymerisationsreaktor wie es oben für die Herstellung des Weichsegments beschrieben ist. Es kann wiederum ein geeigneter Katalysator, z. B. Zinnoctanoat, sowie ein bifunktioneller Initiator, z. B. Diethylenglykol, in der üblichen erforderlichen Menge zugesetzt werden. Bevorzugt wird die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 0,5 bis 1 Stunde auf eine Temperatur von 200 bis 250°C, bevorzugt von 220 bis 240°C erhitzt. Die Zuschaltung einer Rührleinrichtung erfolgt bevorzugt nach Erreichen einer Temperatur von etwa 130°C. Für die Dauer der Umsetzung wird ein Überdruck von 1 bis 2 bar Argon, bevorzugt 1,5 bar Argon angelegt. Während einer Reaktionsdauer von 1 bis 3 Stunden bildet sich das Triblockterpolymer mit Hart- und Weichsegmenten der Struktur ABA. Anschließend wird das Polymer aus dem Reaktor abgelassen und nach Erkalten in üblicher Weise zerkleinert und getrocknet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens kann das Weichsegment nach der Polymerisation direkt *in situ* mit Glykolid zum Triblockterpolymer umgesetzt werden. Die *In-situ*-Polymerisa-

tion des Triblockterpolymers gemäß der Erfindung erfolgt als Schmelzpolymerisation in einem Polymerisationsreaktor wie es für die oben genannten Polymerisationsreaktionen beschrieben ist. Zunächst werden die Monomere Glykolid, 1,3-Dioxan-2-on und Caprolacton in den für die Bildung des Weichsegments erforderlichen Mengen zusammen mit dem benötigten Katalysator und Initiator in den Reaktor gegeben. Unter Röhren wird die Mischung bei einem Argon-Überdruck von 1 bis 2 bar während etwa 30 min auf eine Temperatur von 200 bis 210°C erhitzt und während 4 bis 6 h unter diesen Bedingungen umgesetzt. Dann wird zur Bildung des Triblockterpolymers eine erforderliche Menge des Hartsegmentmonomers Glykolid als Schmelze zugegeben. Die Umsetzung zur Hartsegmentbildung erfolgt unter Argongegenstrom und unter heftigem Röhren. Dabei wird die Temperatur innerhalb von weniger als 15 min auf etwa 230°C erhöht, danach auf etwa 220°C verringert und diese Bedingungen zur Vervollständigung der Umsetzung etwa 1 bis 2 Stunden aufrechterhalten. Das fertige Triblockterpolymer wird abgelassen und nach Erkalten in üblicher Weise zerkleinert und getrocknet.

Aus den erfindungsgemäßen Triblockterpolymeren können durch übliche Schmelzspinnprozesse Produkte zur Verwendung als resorbierbare chirurgische Nahtmaterialien hergestellt werden. In einer Ausführungsform des Verfahrens kann das Triblockterpolymer zu Filamenten extrudiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Triblockterpolymer in einem Schmelzspinnverfahren, z. B. einem Einschneckenextruder oder einem Doppelschneckenextruder, durch geeignete Spindüsen zu Monofilamenten extrudiert werden. Beim Schmelzspinnen liegt die Düsenteratur insbesondere um bis zu 30°C über dem Schmelzpunkt des verarbeiteten Polymers.

Mit Vorteil kann das gebildete Filament zur Verfestigung in ein Kühlbad, das Wasser oder eine übliche organische Flüssigkeit wie beispielsweise Glycerin enthält, extrudiert werden. Die Kühlbadtemperatur kann im Bereich von 2 bis 50°C liegen. Bevorzugt ist eine Extrusion des Filaments in Wasser bei Raumtemperatur. Der Abstand zwischen Spinndüse und Kühlbad liegt zwischen 0,5 und 30 cm, bevorzugt zwischen 1 und 10 cm.

Um die erforderlichen mechanischen Eigenschaften zu erhalten, kann das extrudierte Filament zur Orientierung der Molekülketten verstreckt werden. Der verfestigte Spinnfaden kann entweder direkt oder nach Aufspulen in einem gesonderten Schritt nach gängigen Methoden verstreckt werden. Dabei kann die Verstreckung wahlweise in beheizten flüssigen Medien wie beispielsweise Wasser- oder Glycerinbädern oder über Verstrekköpfen und -schienen durchgeführt werden. Mit Vorteil kann es mit einem Verstreckverhältnis von 1 : 4 bis 1 : 10 verstreckt werden.

Um einen andauernden Erhalt der Orientierung, der mechanischen Eigenschaften sowie der Dimensionsstabilität der Filamente zu sichern, kann das verstreckte Polymermaterial durch Tempern fixiert werden. Das Fixieren erfolgt bei Temperaturen im Bereich zwischen 50°C und 150°C, bevorzugt bei 70 bis 130°C. Die Dauer des Thermofixierverfahrens liegt zwischen einer und 20 Stunden. Das Tempern kann mit oder ohne Schrumpfen des Filaments vorgenommen werden. Besonders bevorzugt ist es, Verstrecken und Thermofixieren unmittelbar anschließend an die Extrusion, insbesondere in einem kombinierten Verfahren durchzuführen. Mit Vorteil kann dazu eine entsprechende Apparatur von kombinierten geeigneten Vorrichtungen verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können monofile oder multifile Produkte aus dem Triblockterpolymer zur Erzielung einer Dimensionsstabilität über einen Zeitraum von 1 bis 20 Stunden, mit oder ohne Schrumpf, einer Temperatur von 50 bis 150°C ausgesetzt werden.

Die Durchmesser der auf diese Weise hergestellten Monofilamente können im üblichen Bereich von 0,001 bis 1,2 mm liegen. Mit Vorteil sind diese Monofilamente gemäß der Erfindung ferner durch die oben genannten mechanischen Eigenschaften gekennzeichnet.

Als Beispiele für die Anwendung in medizinischen Produkten sind zu nennen durch Verspinnen hergestellte Filamente, die zur Verwendung als im Organismus des Patienten resorbierbares chirurgisches Nahtmaterial direkt in Form von Monofilamenten oder in Form von multifilen Fadenkonstruktionen eingesetzt werden.

Die Polymere und die daraus hergestellten medizinischen Produkte gemäß der vorliegenden Erfindung können gefärbt oder ungefärbt sein. Zum Einfärben können für resorbierbare medizinische Vorrichtungen von der amerikanischen FDA (Food and Drug Administration) zugelassene Farbstoffe verwendet werden wie beispielsweise D&C Green Nr. 6, D&C Violet Nr. 2 und andere.

Erfindungsgemäß hergestellte Triblockterpolymer-Filamente können nach üblichen Methoden zu chirurgischem Nahtmaterial verarbeitet, z. B. auf geeignete Längen zugeschnitten werden. Insbesondere kann das erfundungsgemäße Polymermaterial in geeigneter Weise sterilisiert werden. Ein zweckmäßiges Sterilisierverfahren kann aus üblichen physikalischen oder chemischen Methoden zum Inaktivieren von Mikroorganismen ausgewählt oder eine Kombination solcher Methoden sein. Ein mögliches Sterilisierungsverfahren umfaßt die Behandlung mit γ -Strahlung. Bevorzugt kann eine Sterilisierung des erfundungsgemäßen Polymermaterials für medizinische Produkte unter Verwendung von Ethylenoxid vorgenommen werden.

Mit Vorteil kann aus dem erfundungsgemäßen Polymer hergestelltes chirurgische Nahtmaterial in zweckmäßiger Länge zugeschnitten gebrauchsfertig in geeigneter Weise verpackt vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfundungsgemäßen Nähfaden mit chirurgischen Nadeln versehen vorliegen.

Wegen der hydrolytischen Zersetzbarkeit des erfundungsgemäßen Polymermaterials sind die medizinischen Produkte bei ihrer Lagerung vor Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen zu schützen, damit die Festigkeitseigenschaften bis zur Verwendung voll erhalten bleiben. Mit Vorteil können gemäß der Erfindung hergestellte medizinischen Nähfäden in gebrauchsreichem Zustand getrocknet und in geeigneter Weise verpackt werden. Zweckmäßigerweise kann dies durch eine vor Feuchtigkeit schützende Verpackung geschehen, insbesondere einer Verpackung aus feuchtigkeitsundurchlässigem Folienmaterial, bevorzugt einer Vakuumverpackung. Ferner durch Auswahl eines trockenen kühlen Lagerortes.

Weitere Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen in Form von Beispielen. Dabei können die einzelnen Merkmale jeweils für sich alleine oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein. Die Beispiele dienen lediglich der

Erläuterung der vorliegenden Erfindung, die in keiner Weise darauf beschränkt sein soll.

Beispiel 1

5 Dihydroxyterminiertes Weichsegment der Zusammensetzung G/TMC/CL = 30/35/35

In einen Reaktor werden 350 g 1,3-Dioxan-2-on (TMC), 350 g Caprolacton (CL) und 300 g Glykolid (G) gegeben zusammen mit 0,2 g Zinnoctanoat (Lösung in Diethylether) und 1 g Diethylenglykol. Der Ether wird danach im Hochvakuum bei 50°C abgezogen. Nach einer Stunde wird ein Überdruck von 1,5 bar Argon angelegt und der Reaktor unter Rühren auf 205°C erhitzt. Diese Temperatur wird 5 h aufrechterhalten. Danach wird das Polymer abgelassen und analysiert. Die inhärente Viskosität beträgt 0,648 dl/g, die Glastemperatur liegt bei -27,5°C.

Beispiel 2

15 Dihydroxyterminiertes Weichsegment der Zusammensetzung G/TMC/CL = 40/30/30

In einen Reaktor werden 300 g 1,3-Dioxan-2-on, 300 g Caprolacton und 400 g Glykolid gegeben zusammen mit 0,2 g Zinnoctanoat (Lösung in Diethylether) und 1 g Diethylenglykol. Die Umsetzung zum Polymer erfolgt 20 analog zum Beispiel 1. Die inhärente Viskosität beträgt 0,937 dl/g, die Glastemperatur liegt bei -19,8°C.

Beispiel 3

25 Dihydroxyterminiertes Weichsegment der Zusammensetzung G/TMC/CL = 50/25/25

In einen Reaktor werden 250 g 1,3-Dioxan-2-on, 250 g Caprolacton und 500 g Glykolid gegeben zusammen mit 0,2 g Zinnoctanoat (Lösung in Diethylether) und 1 g Diethylenglykol gegeben. Die Umsetzung erfolgt analog wie in Beispiel 1. Die inhärente Viskosität beträgt 0,813 dl/g, die Glastemperatur liegt bei -9,3°C.

Beispiel 4

30 Triblockterpolymer der Zusammensetzung G/TMC/CL = 72/14/14 mit 40 Gew.-% des Weichsegments aus Beispiel 1

In einen Reaktor werden 600 g Glykolid und 400 g des Weichsegments aus Beispiel 1 gegeben zusammen mit 0,1 g Zinnoctanoat (Lösung in Diethylether). Der Ether wird im Hochvakuum bei 50°C abgezogen. Nach Anlegen eines Überdruckes von 1,5 bar Argon wird der Reaktor über einen Zeitraum von 40 min auf 240°C erhitzt. Die Zuschaltung eines Rührers erfolgt nach Erreichen einer Temperatur von 130°C. Die Temperatur von 240°C wird 70 min aufrechterhalten und das Polymer anschließend abgelassen. Die inhärente Viskosität des ABA-Triblockterpolymers beträgt 0,75 dl/g, die Glastemperatur liegt bei 9,5°C und der Schmelzpunkt bei 182,3°C.

Beispiel 5

45 Triblockterpolymer der Zusammensetzung G/TMC/CL = 73/13,5/13,5 mit 45 Gew.-% des Weichsegments aus Beispiel 2

Es werden 550 g Glykolid und 450 g des Weichsegments aus Beispiel 2 ohne zusätzliche Katalysatorzugabe in den Reaktor gegeben und 16 Stunden bei 60°C im Hochvakuum getrocknet. Nach Anlegen eines Überdruckes von 1,5 bar Argon wird der Reaktor über einen Zeitraum von 35 min auf 235°C erhitzt, wobei der Rührer nach Erreichen einer Temperatur von 130°C zugeschaltet wird. Die Temperatur von 235°C wird 60 min aufrechterhalten und das Polymer anschließend abgelassen.

Die inhärente Viskosität des ABA-Triblockterpolymers beträgt 1,01 dl/g, die Glastemperatur liegt bei 9,8°C und der Schmelzpunkt bei 180,1°C

Beispiel 6

55 Triblockterpolymer der Zusammensetzung G/TMC/CL = 73/13,5/13,5 mit 54 Gew.-% des Weichsegments aus Beispiel 3

Es werden 460 g Glykolid und 540 g des Weichsegments aus Beispiel 3 zusammen mit 0,05 g Zinnoctanoat (Lösung in Diethylether) in den Reaktor gegeben und 16 Stunden bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Nach Anlegen eines Überdruckes von 1,5 bar Argon wird der Reaktor über einen Zeitraum von 45 min auf 230°C erhitzt, wobei der Rührer nach Erreichen einer Temperatur von 130°C zugeschaltet wird. Die Temperatur wird 60 nach 10 min auf 220°C verringert und auf diesem Niveau 100 min aufrechterhalten. Anschließend wird das Polymer abgelassen.

Die inhärente Viskosität des ABA-Triblockterpolymers beträgt 0,813 dl/g, die Glastemperatur liegt bei 9,9°C und der Schmelzpunkt bei 164,5°C.

Beispiel 7

In-Situ-Polymerisation eines Triblockterpolymers der Zusammensetzung G/TMC/CL = 73/13,5/13,5 mit 5
45 Gew.-% eines Weichsegments der Zusammensetzung G/TMC/CL = 40/30/30

In der ersten Stufe werden 360 Glykolid, 270 g 1,3-Dioxan-2-on und 270 g Caprolacton zusammen mit 0,9 g Diethylenglykol und 0,2 g Zinnoctanoat (Lösung in Diethylether) in den Reaktor gegeben. Nach 16 h Trocknung bei 50°C im Hochvakuum wird ein Überdruck von 1,5 bar Argon angelegt und das Reaktionsgemisch unter Rühren über einen Zeitraum von 30 min auf 205°C erhitzt. Diese Temperatur wird 5 h beibehalten. In Stufe 2 erfolgt die Zugabe von 1100 g aufgeschmolzenem Glykolid zur Bildung der Hartsegmente unter Argongegenstrom bei heftigem Rühren. Gleichzeitig wird die Temperatur für 10 min auf 230 °C erhöht, anschließend auf 220°C gesenkt und dort für weitere 90 min gehalten.

Das Polymer besitzt eine inhärente Viskosität von 1,02 dl/g, die Glastemperatur liegt bei 2,1°C und der Schmelzpunkt bei 191,2°C. Eine vor der Glykolidzugabe entnommene Probe des Weichsegments weist eine inhärente Viskosität von 1,081 dl/g auf, die Glastemperatur liegt bei -20,1°C.

Beispiel 8

In-situ-Polymerisation eines Triblockterpolymers der Zusammensetzung G/TMC/CL = 73/13,5/13,5 mit 20
54 Gew.-% eines Weichsegments der Zusammensetzung G/TMC/CL = 50/25/25

In der ersten Stufe werden 540 g Glykolid, 270 g 1,3-Dioxan-2-on und 270 g Caprolacton zusammen mit 1,08 g Diethylenglykol und 0,216 g Zinnoctanoat (Lösung in Diethylether) in den Reaktor gegeben. Nach 16 h Trocknung bei 50°C im Hochvakuum wird ein Überdruck von 1,5 bar Argon angelegt und das Reaktionsgemisch unter Rühren über einen Zeitraum von 30 min auf 205°C erhitzt. Diese Temperatur wird 5 h beibehalten. In der Stufe 2 erfolgt die Zugabe von 1100 g aufgeschmolzenem Glykolid zur Bildung der Hartsegmente unter Argongegenstrom bei heftigem Rühren. Gleichzeitig wird die Temperatur für 10 min auf 230 °C erhöht, anschließend auf 220°C gesenkt und dort für weitere 80 min gehalten.

Das Polymer besitzt eine inhärente Viskosität von 0,99 dl/g, seine Glastemperatur liegt bei 10,4°C und der Schmelzpunkt bei 183,6°C.

Beispiel 9

Extrusion des ABA-Triblockterpolymers zum Monofilament

Das Triblockterpolymer aus Beispiel 7 wird mit einem Doppelschneckenextruder bei einer Schneckendrehzahl von 21 Upm aufgeschmolzen und zu Monofilamenten versponnen. Das L/D-Verhältnis der Düsenkapillare beträgt 24 : 1. Die Düsentemperatur liegt bei 205°C, also über der Schmelztemperatur des Polymers (191°C). Der extrudierte Polymerstrang wird zur Verfestigung durch ein Kühlbad mit Wasser von 20°C durchgezogen. Der Abstand zwischen Düse und Bad beträgt 6 cm. Der feste monofile Faden wird aufgespult. Zum Verstrecken wird das Monofilament anschließend über beheizte Verstreckschienen geführt. Dabei ist die erste Schiene auf 30°C erhitzt, die zweite auf 60°C. Das Verstreckverhältnis beträgt beim ersten Durchgang 6,8 : 1, beim zweiten 1,32 : 1, woraus sich ein Gesamtverstreckverhältnis von 9,0 : 1 ergibt. Zur Erzielung einer ausreichenden Dimensionsstabilität werden die verstreckten Fäden dann in einem weiteren Verfahrensschritt bei einer Temperatur von 80°C 5 Stunden lang getempert. Der thermofixierte Faden wird zur Verwendung als chirurgischer Nähfaden mit einer Nadel versehen, verpackt und sterilisiert. Die mechanischen Eigenschaften des Fadens sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 10

Extrusion des ABA-Triblockterpolymers zum Monofilament

Das Triblockterpolymer aus Beispiel 8 wird entsprechend wie in Beispiel 9 zum Monofilament versponnen. Die Verfahrensbedingungen für Extrusion, Verstrecken und Tempern sowie die mechanischen Eigenschaften der Monofilamente aus Beispiel 9 und 10 sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

		Beispiel 9 aus Beisp. 7	Beispiel 10 aus Beisp. 8
5	<u>Extrusion</u>		
10	Polymer		
15	Schneckendrehzahl (Upm)	21	22
Düsentemperatur (°C)	205	185	
Düsendruck (bar)	45	72	
Kapillardurchmesser (mm)	1,8	1,8	
Abstand Düse-Bad (cm)	6	4	
Badmedium	Wasser	Wasser	
20	Badtemperatur (°C)	20	20
25	Abzugsgeschw. (m/min)	10,0	8,0
<u>Verstrecken</u>			
30	Verstreckverhältnis 1	6,8 : 1	6 : 1
Temperatur Schiene 1 (°C)	30	40	
35	Verstreckverhältnis 2	1,32 : 1	1,1 : 1
Temperatur Ofen 2 (°C)	60	80	
Gesamtverstreckung	9,0 : 1	6,6 : 1	
40	Filamentdurchmesser (mm)	0,352	0,472
Linearreißkraft (N)	49,5	73,5	
Knotenreißkraft (N)	34,6	49,3	
E-Modul (N/mm²)	848	645	
45	Dehnung (%)	29,2	30,3
<u>Tempern (kein Schrumpf)</u>			
50	Temperdauer (h)	5	10
Tempertemperatur (°C)	80	100	
55	Filamentdurchmesser (mm)	0,349	0,472
Linearreißkraft (N)	54,4	75,9	
Knotenreißkraft (N)	35,9	53,4	
E-Modul (N/mm²)	1317,8	798,5	
60	Dehnung (%)	24,9	32,7

Patentansprüche

1. Triblockterpolymer mit einer Struktur ABA gebildet aus einem biologisch abbaubaren Hartsegment A und einem biologisch abbaubaren Weichsegment B, worin das Weichsegment B dihydroxyterminiert und an die beiden Hartsegmente A chemisch gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Weichsegment ein statistisches Terpolymer mit völlig amorpher Struktur ist.
2. Triblockterpolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Terpolymer im Weichsegment B ein Monomer enthält, das im Hartsegment A enthalten ist.
3. Triblockterpolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartsegmentblöcke 20 bis

- 95 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% des Triblockterpolymers umfassen.
4. Triblockterpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Terpolymer im Weichsegment B aus Trimethylencarbonat, ϵ -Caprolacton und Glykolid gebildet ist.
5. Triblockterpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Terpolymer des Weichsegments B Trimethylencarbonat in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, ϵ -Caprolacton in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-% und Glykolid in einem Anteil von 10 bis 70 Gew.-% enthalten ist.
6. Triblockterpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Terpolymer des Weichsegments B Trimethylencarbonat und ϵ -Caprolacton in einem Gewichtsverhältnis zwischen 80 : 20 und 20 : 80 vorhanden sind.
7. Triblockterpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das soweit im Hartsegment A wie im Weichsegment B vorhandene Monomer Glykolid ist.
8. Triblockterpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Terpolymer des Weichsegments B durch statistische Copolymerisation von Trimethylencarbonat, ϵ -Caprolacton und Glykolid hergestellt ist.
9. Verwendung eines Triblockterpolymers mit einer Struktur ABA gebildet aus einem biologisch abbaubaren Hartsegment A und einem biologisch abbaubaren Weichsegment B, worin das Weichsegment dihydroxyterminiert und an die beiden Hartsegmente A chemisch gebunden ist und das Weichsegment ein statistisches Terpolymer mit völlig amorpher Struktur ist, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, als resorbierbares Polymer zur Herstellung eines chirurgischen Nahtmaterials, das ganz oder teilweise aus dem Polymer gebildet ist.
10. Verwendung des Triblockterpolymers nach Anspruch 9 als chirurgischer Nähfaden in Form eines Monofilaments.
11. Verwendung des Triblockterpolymers nach Anspruch 9 als chirurgischer Nähfaden in Form eines multifilamenten Fadens.
12. Verfahren zur Herstellung eines Triblockterpolymers mit einer Struktur ABA gebildet aus einem biologisch abbaubaren Hartsegment A und einem biologisch abbaubaren Weichsegment B, worin das Weichsegment dihydroxyterminiert ist und an die beiden Hartsegmente A chemisch gebunden wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Triblockterpolymer durch chemisches Umsetzen des Hartsegmentmonomers mit Hydroxyendgruppen des Weichsegments B, das ein statistisches Terpolymer mit völlig amorpher Struktur ist, gebildet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Weichsegment durch statistische Copolymerisation von Trimethylencarbonat, ϵ -Caprolacton und Glykolid, bei einem Gewichtsanteil von Trimethylencarbonat von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40%, ϵ -Caprolacton von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40%, und Glykolid von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50%, hergestellt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Triblockterpolymer mit γ -Strahlen behandelt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65